

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 5月27日

出願番号

Application Number:

特願2002-152699

[ST.10/C]:

[JP2002-152699]

出願人

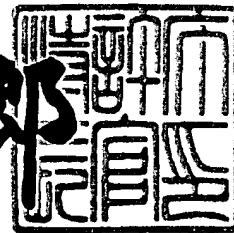
Applicant(s):

東京応化工業株式会社

2003年 5月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

出証番号 出証特2003-3033076

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 J95691A1

【提出日】 平成14年 5月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/038

【発明の名称】 ネガ型レジスト組成物

【請求項の数】 17

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

 【氏名】 高須 亮一

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

 【氏名】 宮入 美和

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

 【氏名】 岩下 淳

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

 【氏名】 立川 俊和

【特許出願人】

 【識別番号】 000220239

 【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100106909

 【弁理士】

【氏名又は名称】 棚井 澄雄

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100106057

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳井 則子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117103

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ネガ型レジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 放射線の照射により酸を発生する化合物（A）と、酸の作用によりアルカリに対して不溶性に変化する樹脂成分（B）とを含有するアルカリ現像可能なネガ型レジスト組成物であって、

前記（B）成分が、

（b 1）前記（A）成分から発生した酸の作用によりラク톤を形成することにより、アルカリに対して不溶性となる単位、および

（b 2）アルコール性ヒドロキシ基を有する単位、
とを含む樹脂成分であることを特徴とするネガ型レジスト組成物。

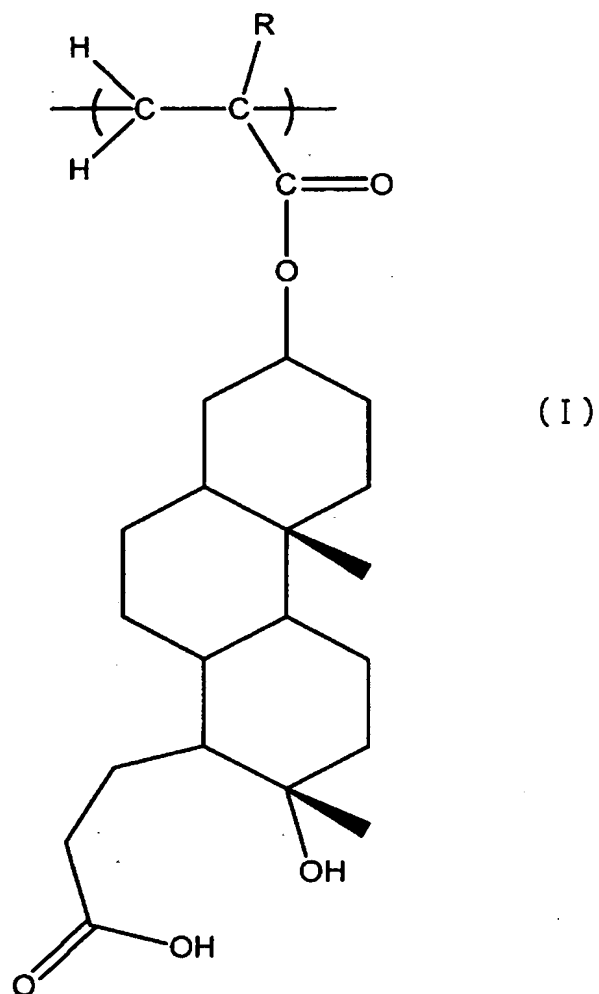
【請求項 2】 前記ラク톤が δ -ラク톤である、請求項 1 記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項 3】 前記（b 1）単位が、非芳香族多環式炭化水素基に結合した δ -ヒドロキシ酸を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される単位である、請求項 2 記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項 4】 前記非芳香族多環式炭化水素基が、無置換またはメチル置換トリシクロアルカンから水素原子 2 原子を除いた基である、請求項 3 記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項 5】 前記（b 1）単位が、下記の一般式（I）

【化 1】



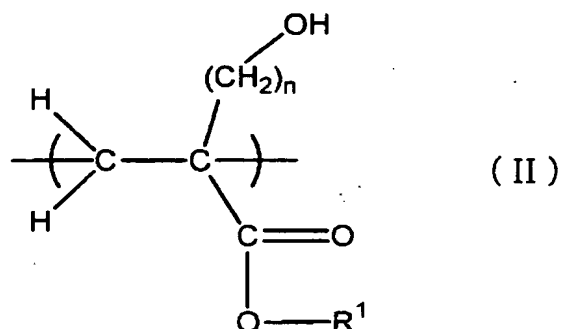
(式中 R は水素原子又は低級アルキル基である)

で表される単位である、請求項 4 記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項 6】 前記 (b 2) 単位が、(i) α -ヒドロキシアルキル (メタ) アクリル酸エステルから誘導される単位である、請求項 1～5 記載のいずれか一項に記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項 7】 前記 (b 2) 単位が、下記の一般式 (I I) で表される単位である、請求項 6 記載のネガ型レジスト組成物。

【化 2】



(式中、 R^1 は低級アルキル基、非芳香族多環式アルキル基、ヒドロキシ基含有非芳香族多環式アルキル基、またはラクトン含有非芳香族多環式アルキル基であり、 n は5以下の整数である)

【請求項 8】 前記 R^1 が低級アルキル基である、請求項 7 記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項 9】 前記 R^1 がメチル基である、請求項 8 記載のネガ型レジスト組成物。

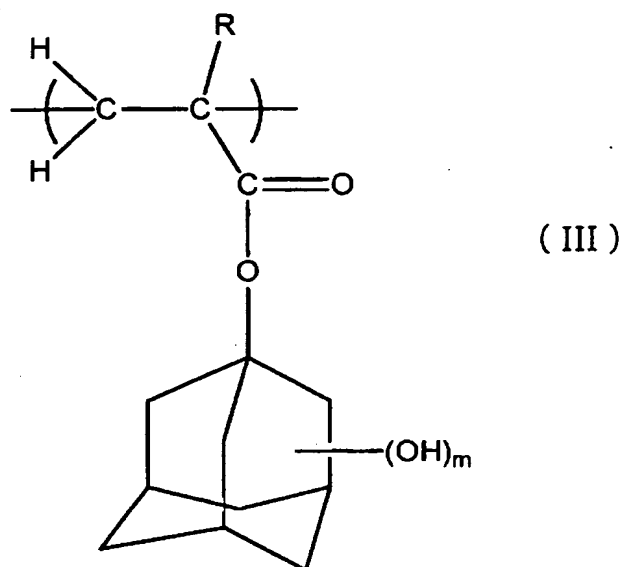
【請求項 10】 前記 n が 1 である、請求項 7～9 のいずれか一項に記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項 11】 前記 (b 2) 単位が、(i i) (メタ) アクリル酸のヒドロキシ基含有非芳香族多環式アルキルエステルから誘導される単位である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項 12】 前記ヒドロキシ基含有非芳香族多環式アルキルエステルを構成するヒドロキシ基含有非芳香族多環式アルキル基が、少なくとも一つのヒドロキシ基を有するアダマンチル基である、請求項 11 記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項 13】 前記 (b 2) 単位が、下記の一般式 (III) で表される単位である、請求項 12 記載のネガ型レジスト組成物。

【化 3】



(式中、Rは前記式 (I) のものと同様であり、mは1～3の整数である)

【請求項14】 前記一般式 (III) において、ヒドロキシ基がひとつであり、かつ当該ヒドロキシ基がアダマンチル基の3位の位置に結合している請求項13記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項15】 前記 (B) 成分が、前記 (b1) 単位と、前記 (b2) 単位とを、1 : 9～9 : 1の割合で含むコポリマーである、請求項1～14のいずれか一項に記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項16】 請求項1～15のいずれか一項に記載のネガ型レジスト組成物を、溶剤 (C) に溶解させたネガ型レジスト組成物であって、

当該溶剤 (C) が水を含む、請求項1～15のいずれか一項に記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項17】 前記溶剤 (C) がプロピレングリコールモノメチルエーテルと水を含む請求項16に記載のネガ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はネガ型レジスト組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、化学増幅型のネガ型レジスト組成物については種々の提案がされているが、特にA r Fエキシマレーザ以下の短波長の露光光用レジストとして、基材樹脂分子間又は分子内でラクトンを形成することにより、アルカリ不溶化してネガパターンを形成する技術（特開2 0 0 0 - 2 0 6 6 9 4号公報）が有力である。また、特開2 0 0 1 - 1 7 4 9 9 3号公報には同様にラクトン形成能に優れた特定の樹脂成分を用いることを特徴とするネガ型レジスト組成物が開示されている。かかるネガ型レジスト組成物は、A r Fエキシマレーザの波長1 9 3 n mを含む遠紫外光領域で透明、かつドライエッチング耐性も高い化学構造を持つものである。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、半導体素子、液晶素子などの電子部品の製造の際に用いられている、標準的なアルカリ現像液のアルカリ濃度は2. 3 8質量%である。アルカリ現像液としては、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（略称：TMAH）の水溶液等が代表的なものである。該アルカリ現像液のアルカリ濃度はある程度希釈して上記電子部品製造ラインで使用可能であるが、0. 1質量%が限界であると言われている。

他方、上記後者のネガ型レジスト組成物は、アルカリ現像液によって、膨潤しやすいという問題があり、良好な形状のレジストパターンが形成可能なアルカリ現像液のアルカリ濃度は0. 0 5質量%以下という低濃度であった。つまり、0. 1質量%以上の実用的な濃度のアルカリ現像液で現像しようとする、光の照射によってアルカリ不溶化した樹脂成分が膨潤し、良好な形状のレジストパターンを形成できなかった。

【 0 0 0 4 】

本発明は前記事情に鑑てなされたもので、アルカリ現像液に対して膨潤しにくいネガ型レジスト組成物を提供することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために、本発明のネガ型レジスト組成物は、放射線の照射により酸を発生する化合物（Ａ）と、酸の作用によりアルカリに対して不溶性に変化する樹脂成分（Ｂ）とを含有するアルカリ現像可能なネガ型レジスト組成物であって、

前記（Ｂ）成分が、

（ｂ１）前記（Ａ）成分から発生した酸の作用によりラク톤を形成することにより、アルカリに対して不溶性となる単位、および

（ｂ２）アルコール性ヒドロキシ基を有する単位、
とを含む樹脂成分であることを特徴とする。

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】

以下本発明のネガ型レジスト組成物の構成毎に詳細に説明する。

<放射線の照射により酸を発生する化合物（Ａ）>

（Ａ）成分はいわゆる酸発生剤である。

（Ａ）成分としては、従来化学増幅型のネガ型レジストにおいて使用されている公知の酸発生剤の中から適宜選択して用いることができる。

その中でも特にハロゲン置換アルキルスルホン酸イオンをアニオンとして含むオニウム塩が好適である。

かかるオニウム塩のカチオンとしては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基などの低級アルキル基；メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基などで置換されていてもよいモノまたはジフェニルヨードニウム、モノ、ジ、またはトリフェニルスルホニウム；ジメチル（４-ヒドロキシナフチル）スルホニウムなどが好ましい。

また、かかるオニウム塩のアニオンは、炭素数１～１５程度のアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたフルオロアルキルスルホン酸イオンが好ましい。

その中では、炭素数１～１０のアルキル基の水素原子の全部がフッ素原子で置

換されたフルオロアルキルスルホン酸イオンが好ましい。その理由は、炭素鎖が長くなるほど、またフッ素化率（アルキル基中のフッ素原子の割合）が小さくなるほど、スルホン酸としての強度が落ちるためである。

【0007】

このようなオニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリ（4-メチルフェニル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル（4-ヒドロキシナフチル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。

なお、（A）成分はこの様な酸発生剤を1種、または2種以上混合して用いることができる。

【0008】

（A）成分は（B）成分100質量部に対して0.1～30質量部、好ましくは0.5～20質量部、さらに好ましくは1～10質量部の割合で用いられる。下限値未満では像形成がなされず、30質量部をこえると均一な溶液となりにくく、保存安定性が低下するおそれがある。

【0009】

<酸の作用によりアルカリに対して不溶性に変化する樹脂成分（B）>

該（B）成分は、

（b1）前記（A）成分から発生した酸の作用によりラク톤を形成することにより、アルカリに対して不溶性となる単位、および

（b2）アルコール性ヒドロキシ基を有する単位、
とを含む樹脂成分である。

(B) 成分は前記 (b 1) 単位と前記 (b 2) 単位を含んでいれば特に限定されるものではなく、例えば前記 (b 1) 単位と前記 (b 2) 単位を含むコポリマー（ブロックコポリマー、ランダムコポリマーのいずれでもよい）や、前記 (b 1) 単位を含み、(b 2) 単位を含まないポリマーと、前記 (b 2) 単位を含み、前記 (b 1) 単位を含まないポリマーの混合物等であってもよい。好ましくは前者のコポリマーであり、さらに好ましくはランダムコポリマーである。

また、前記 (b 1) 単位：前記 (b 2) 単位の割合は、1 : 9 ~ 9 : 1 とされるが、後者が多いほど解像性に優れ、また膨潤が小さいレジストパターンが形成されるので 4 : 6 ~ 3 : 7 がより好ましい。

【0010】

なお、(B) 成分は、前記 (b 1) 単位、前記 (b 2) 単位以外の他の単位を含んでいてもよいが、本発明の効果をj得るためには、少なくとも (b 1) 単位と (b 2) 単位との合計が (B) 成分中 50 モル%以上、好ましくは 70 モル%以上とされる。

他の単位を含む形態としては、(b 1) 単位、(b 2) 単位のいずれか一方、または両方とのコポリマー（ブロックコポリマー、ランダムコポリマーのいずれでもよい）として含まれている場合や、他の単位を含むホモポリマーを、(b 1) 単位と (b 2) 単位を含む樹脂成分と混合する場合等が挙げられる。中でも、(b 1) 単位、(b 2) 単位および他の単位の 1 種又は 2 種からなる三元又は四元コポリマーが好ましく、ランダムコポリマーがさらに好ましい。

【0011】

また、(B) 成分の質量平均分子量は 1500 ~ 10000、好ましくは 2000 ~ 5000 程度とされる。

【0012】

・ (b 1) 単位

(b 1) 単位は、前記 (A) 成分から発生した酸の作用によりラク톤を形成することにより、アルカリに対して不溶性となる単位である。

かかるラク톤を形成するためには、分子内に、たがいに反応してラク톤を形成しうる 2 種の官能基を有することが必要とされる。そして、これらの官能基

が前記（A）成分から発生した酸の作用によって脱水してラク톤を形成することにより、当該（b1）単位がアルカリ不溶性となり、その結果（B）成分全体がアルカリ不溶性になる。

前記たがい反応してエステルを形成しうる2種の官能基としては、例えばヒドロキシ基と、カルボキシル基との組み合わせ等が挙げられる。例えば樹脂主骨格の側鎖に、ヒドロキシ基と、カルボキシル基とを有するものなどが好ましい。

【0013】

前記樹脂主骨格としては安価に容易に合成できるため、例えば（メタ）アクリル酸から誘導される単位が好ましい。そして、（b1）単位としては、（メタ）アクリル酸から誘導される単位のカルボキシル基の水素が、前記2つの官能基を備えたものと置換された単位が好ましい。

なお、本明細書において（メタ）アクリル酸とはアクリル酸及び／またはメタクリル酸を包含するものとされる。

上述の様に酸発生剤から発生した酸の作用により脱水して形成されるラク톤は、 β -ラク톤、 γ -ラク톤、 δ -ラク톤のいずれを適用することもできる。すなわち（b1）単位は β -ヒドロキシ酸、 γ -ヒドロキシ酸、 δ -ヒドロキシ酸のいずれを有しているものであってもよい。

しかしながら、（A）成分を作用させる前のヒドロキシ酸の安定性とラク톤形成能が高いため、 δ -ラク톤、すなわち δ -ヒドロキシ酸を有しているものが好適である。

【0014】

（b1）単位として、さらに好ましいのは、非芳香族多環式炭化水素基に結合した δ -ヒドロキシ酸を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される単位である。この様な（b1）単位を用いることにより、露光光に対する透明性が高く、解像性に優れ、また（B）成分中の炭素密度が高くなり、耐ドライエッチング性が向上するという効果が得られる。また、この様に樹脂主骨格に非芳香族多環式炭化水素基が結合していると、樹脂主骨格と前記2つの官能基との距離が大きくなるため、望ましくない副反応の発生などを防ぐことができる。

前記非芳香族多環式炭化水素基は特に限定するものではないが、ArFエキシ

マレーザ用レジスト等によく利用されるもの等を用いることができ、例えばビシクロ [2. 2. 1] ヘプチル基、ボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2. 5}. 1^{7. 10}] ドデシル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2. 6}] デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基等が例示できる。、

【0015】

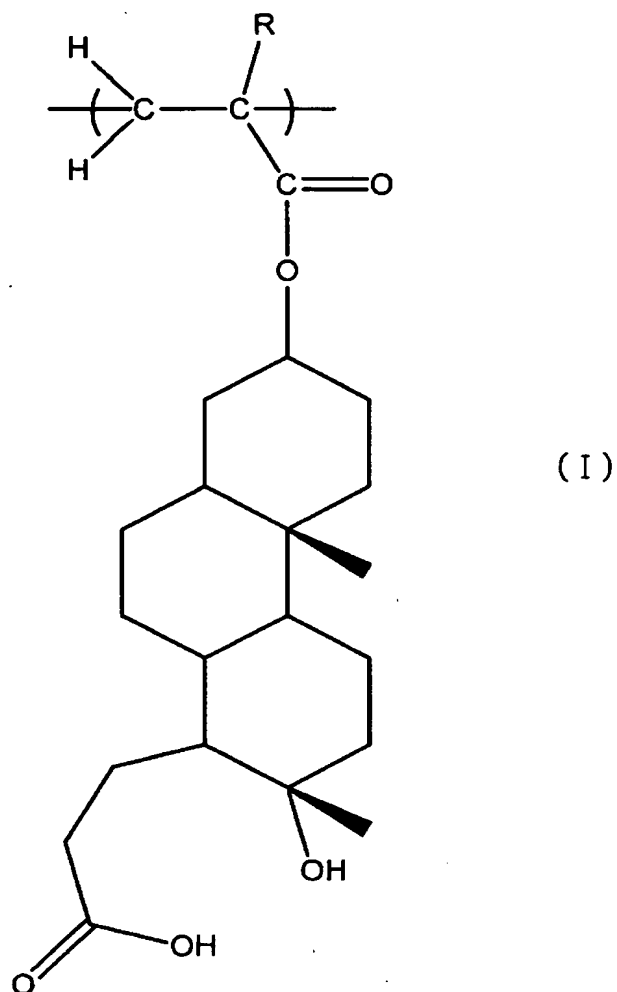
これらの中でも、前記非芳香族多環式炭化水素基が、無置換またはメチル置換されたトリシクロアルカンから水素原子2原子を除いた基である場合の (b1) 単位が安価に容易に合成できるので、好ましい。

【0016】

より具体的には、前記 (b1) 単位が、下記の一般式 (I)

【0017】

【化 4】



【0018】

(式中Rは水素原子又は低級アルキル基である)

で表される単位であると、より好ましい。

前記低級アルキル基としては例えば炭素数1～5、好ましくは1～3の直鎖または分岐アルキル基等が挙げられる。具体的には、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アミル基などである。

【0019】

・ (b2) 単位

(b2) 単位はアルコール性ヒドロキシ基を有する単位であり、例えば樹脂主

骨格中又はその側鎖にアルコール性ヒドロキシ基を有するものが好ましい。

前記樹脂主骨格としては安価に容易に合成できるため、例えば（メタ）アクリル酸から誘導される単位が好ましい。

また、アルコール性ヒドロキシ基は、前記樹脂骨格に、（i）直接、例えばヒドロキシアルキル基として結合していてもよいし、（ii）間接、例えばエステルを介してヒドロキシ基含有非芳香族多環式アルキル基として結合していてもよい。前記（i）の場合、（メタ）アクリル酸エステルの α 位に結合していることが好ましい。

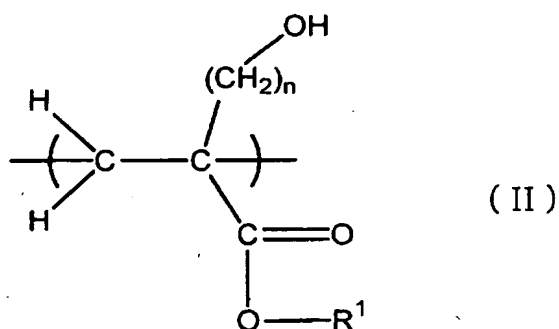
【0020】

より具体的な前記（i）としては、 α -ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルから誘導される単位である。

その中でも（b2）単位としては、下記の一般式（II）で表される単位を用いるとさらに好ましい。

【0021】

【化5】



【0022】

（式中、 R^1 は低級アルキル基、非芳香族多環式アルキル基、ヒドロキシ基含有非芳香族多環式アルキル基、またはラクトン含有非芳香族多環式アルキル基であり、 n は5以下の整数である）

【0023】

前記 R^1 において、低級アルキル基は、例えば炭素数が5以下のものであり、直鎖または分岐鎖等のいずれであってもよい。例えばメチル基、エチル基、プロ

ピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ブチル基、アミル基などが挙げられ、好ましくはメチル基である。

非芳香族多環式アルキル基としては、ArFエキシマレーザ用レジストに用いられているもの等を用いることができ、例えばビシクロ[2. 2. 1]ヘプチル基、ボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2. 5}. 1^{7. 10}]ドデシル基、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2. 6}]デシル基などの橋かけ型多環式環状アルキル基等が挙げられる。

また、ヒドロキシ基含有非芳香族多環式アルキル基としては、上記橋かけ型多環式環状アルキル基に少なくとも1つのヒドロキシ基が結合したものの、具体的にはアダマンタノール等が挙げられる。

また、ラクトン含有非芳香族多環式アルキル基としては、非芳香族多環式アルキル基において例示した基において、ラクトンが結合したもの等が挙げられる。

非芳香族多環式アルキル基、ヒドロキシ含有非芳香族多環式アルキル基、ラクトン含有非芳香族多環式アルキル基を有する(b2)単位は、耐ドライエッチング性や基板とレジスト層との密着性を高めるのに有効である。

【0024】

前記式(II)において、 $-(CH_2)_n-$ の n は1~5の整数である。例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、*n*-ブチレン基などが挙げられるが、好ましくはメチレン基である。

【0025】

また、前記(ii)の(b2)単位としては、(メタ)アクリル酸のヒドロキシ基含有非芳香族多環式アルキルエステルから誘導される単位が挙げられ、これは耐ドライエッチング性の向上の点から好ましい。

エステルに結合する、ヒドロキシ基含有非芳香族多環式アルキル基としては、ArFレジストに利用されている非芳香族多環式アルキル基に、ヒドロキシ基が結合したもの等が挙げられる。例えばビシクロ[2. 2. 1]ヘプチル基、ボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2. 5}. 1^{7. 10}]ドデシル基、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2. 6}]デシル基などの橋かけ型多環式環状アルキル基などにヒドロキシ基が結合したもの等である。ヒドロキシ基は1以上

結合していればよいが、好ましくは1～3である。

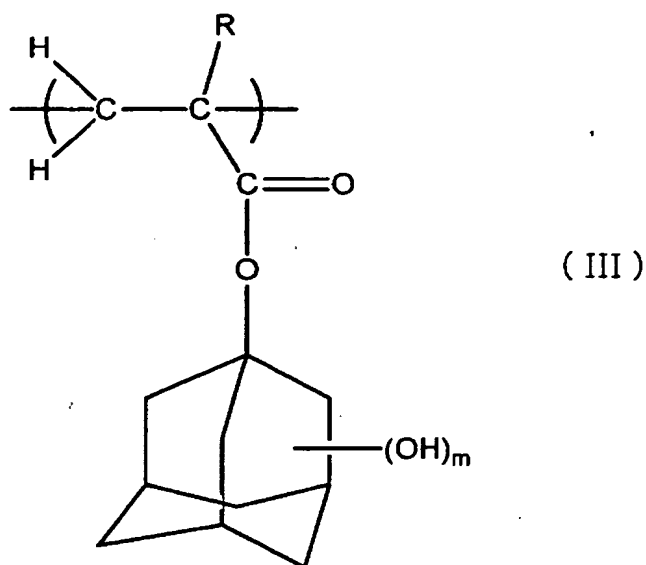
【0026】

これらの中でもヒドロキシ基含有非芳香族多環式アルキル基が、少なくとも一つのヒドロキシ基を有するアダマンチル基であると好ましい。

さらには、(b2)単位は下記の一般式(III)で表される単位であると好ましい。

【0027】

【化6】



【0028】

(式中、Rは前記式(I)のものと同様であり、mは1～3の整数である)

【0029】

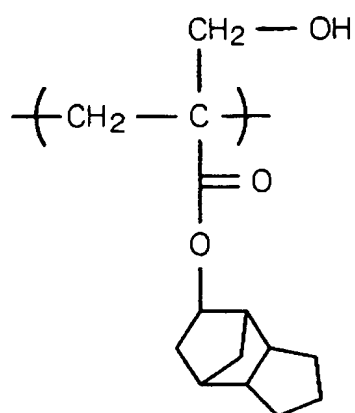
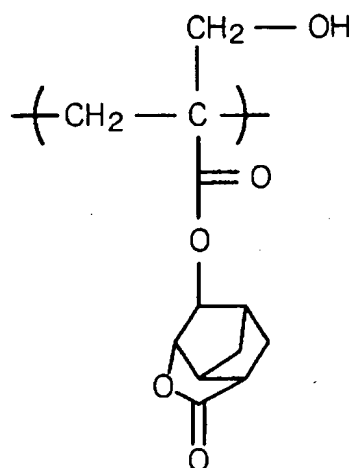
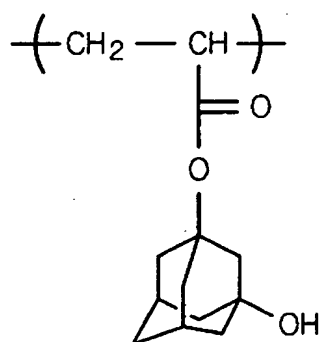
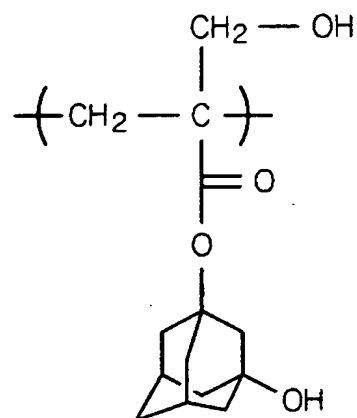
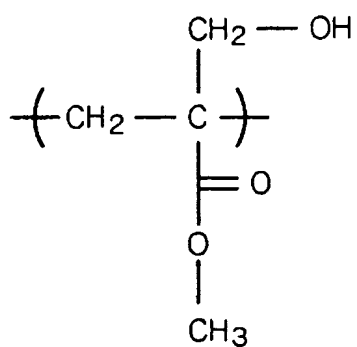
前記mは1～3の整数であるが、1であることが好ましい。また、ヒドロキシ基の結合位置は、アダマンチル基の3位の位置であると好ましい。よって、ヒドロキシ基がひとつであり、かつそれがアダマンチル基の3位の位置に結合しているものがより好ましい。

【0030】

(b2)単位の好適な具体例としては、以下の【化7】に示した単位等が挙げられる。

【0031】

【化7】



【0032】

・他の単位

(B) 成分中に、必要に応じて前記 (b 1) 単位と前記 (b 2) 単位以外に含

まれる他の単位は、本発明の効果を損なわない範囲で含まれるものであれば特に限定するものではない。例えば（メタ）アクリル酸の樹脂骨格を有するもの等が挙げられる。

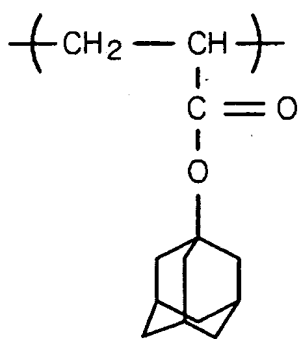
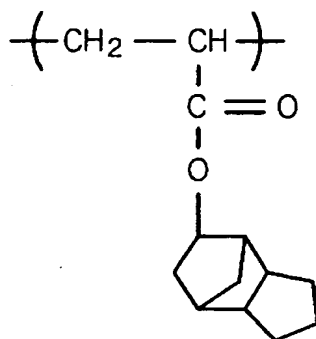
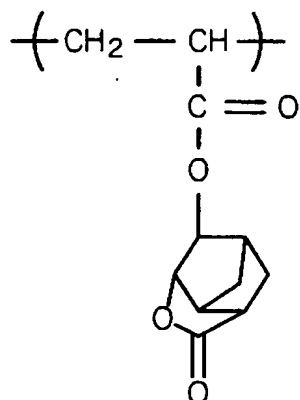
例えばかかる樹脂骨格に、非芳香族多環式炭化水素基や、ラクトンを含有する非芳香族多環式炭化水素基がエステル結合したもの等が挙げられる。

前記非芳香族多環式炭化水素基やラクトンを含有する非芳香族多環式炭化水素基は特に限定するものではないが、前記（b 2）単位の説明で例示したものと同様のものを用いることができる。

具体的には、例えば以下の〔化 8〕に示した単位等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

【化 8】



【0034】

また、(B) 成分は、従来公知の方法で製造することができる。

例えば (b 1) 単位と (b 2) 単位のコポリマーの場合、(b 1) 単位の前駆体であるモノマー (b 1)' と (b 2) 単位の前駆体であるモノマー (b 2)'

とをラジカル重合させることにより得ることができる。

前記モノマー (b2)' は、一般に市販されており容易に入手可能である。

前記モノマー (b1)' は、公知の製造方法により得ることができる。例えばアンドロステロンと (メタ) アクリル酸クロライドを塩基性触媒下エステル化し、エステル化物を得る。ついで、該エステル物を過酸化水素等の公知の方法で酸化し、ラク톤を形成させ、さらにアルカリによって加水分解し、開環することにより、モノマー (b1)' を得る。

【0035】

<溶剤 (C)>

本発明のネガ型レジスト組成物は、前記 (A) 成分、前記 (B) 成分、及び後述する必要に応じて配合される他の成分を、溶剤 (C) に溶解した形態で用いると好ましい。

溶剤 (C) としては、公知の有機溶剤、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタンなどのケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール又はジプロピレングリコールモノアセテート、あるいはそれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体、その中でも好ましくはプロピレングリコールモノメチルエーテル (略称：PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (略称：PGMEA)；ジオキサンのような環式エーテル類；乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；

N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系溶剤などを挙げることができる。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0036】

また、溶剤（C）に水を配合すると、レジスト組成物の経時安定性が向上し、好ましい。水の配合量は、その効果の点から、溶剤（C）中に含まれる有機溶剤（例えば前記例示した有機溶剤の1種または2種以上から選択される有機溶剤）100質量%に対して、5～20質量%、好ましくは5～15質量%とされる。

特にPGMEと水の混合溶媒が好ましく、PGMEに対して水を5～20質量%、好ましくは5～15質量%の割合で配合すると、特にネガ型レジスト組成物の経時安定性に優れるので好ましい。

【0037】

なお、前記（B）成分は、一般によく使用されるレジストの溶剤（特にPGMEAやPGME等）への溶解性が良好であり、ネガ型レジスト組成物の保存安定性が向上するという効果も有している。

【0038】

<その他の成分>

本発明のネガ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加物、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤、アミン類などの慣用されているものを添加含有させることができる。

【0039】

<ネガ型レジスト組成物の使用方法>

本発明のネガ型レジスト組成物は、例えば従来のホトレジスト技術のレジストパターン形成方法に適用される。

具体的に好適に行うには、例えば、まずシリコンウエーハのような基板上に、溶液にした本発明のネガ型レジスト組成物を、スピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させる。基板としては特に制限はなく、従来ネガ型レジストが適用されている各種基板、例えばシリコンウエーハ、有機系又は無機系の反射防止膜が設けられたシリコンウエーハ、ガラス基板などのいずれでもよい。

さらに、これに縮小投影露光装置などにより、KrFエキシマレーザ光、ArFエキシマレーザ光、F₂エキシマレーザ光、EUV（Extreme ultraviolet 極端紫外光）、電子線、軟X線、X線などを所望のマスクパターンを介して照射また

は直接描画し、加熱する。

次いでこれをアルカリ性水溶液等の現像液を用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

【0040】

前記現像液としては、特に限定せず、一般に用いられるアルカリ性水溶液等を用いることができる。

本発明のネガ型レジスト組成物は、前記従来のもものと比較して、アルカリ現像液に対して膨潤が起こりにくく、良好な形状のレジストパターンが得られるという効果を有する。例えば、TMAHの水溶液を用いた場合、現像液のアルカリ濃度は0.05～2.38質量%、好ましくは0.1～0.5質量%とされる。

【0041】

【実施例】

以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。

<実施例1～4（TMAH濃度0.05質量%）>

下記（A）成分及びその他の成分と、

（A）成分：

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

1質量部

トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート

0.68質量部

その他の成分：

4-フェニルピリジン

0.2質量部

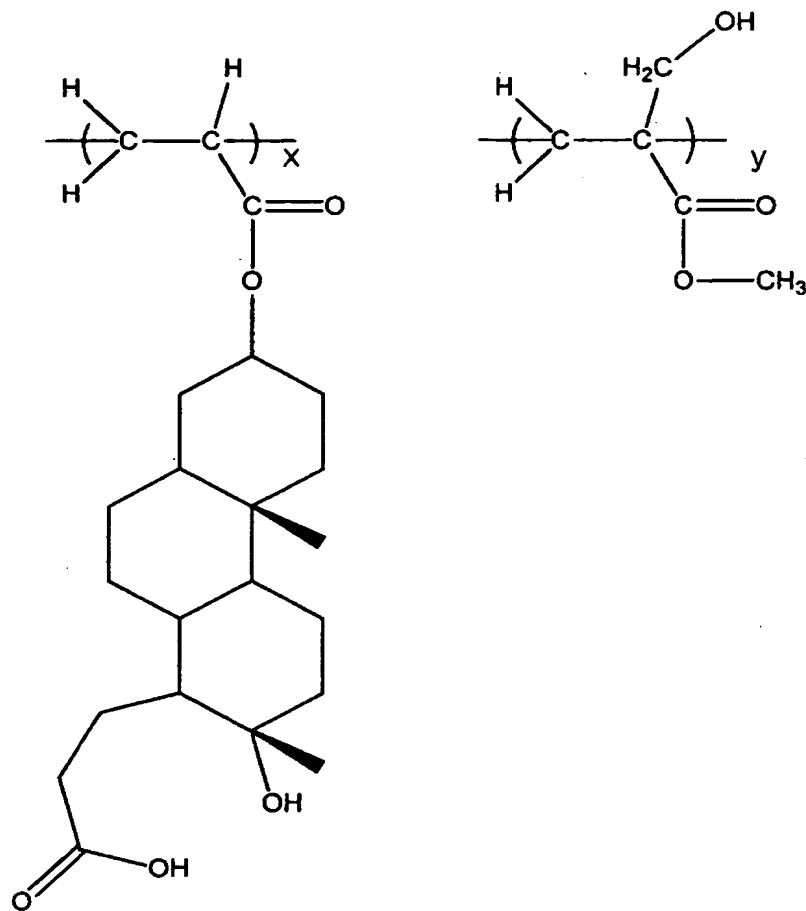
フッ素・シリコン系界面活性剤R08（大日本インキ化学工業社製）

0.1質量部

下記構造式

【0042】

【化 9】



【0 0 4 3】

で示される、表 1 に記載の (B) 成分 (樹脂成分：ランダムコポリマー) 1 0 0 質量部をプロピレングリコールモノメチルエーテル 1 2 0 0 質量部及び水 1 0 0 質量部の混合溶媒に溶解して均一なネガ型レジスト溶液 (ネガ型レジスト組成物) を得た。

【0 0 4 4】

次いでシリコンウエーハ上に有機反射防止膜 A R - 1 9 (シップレー社製) を 2 1 5 ° C で 6 0 秒間加熱し膜厚 8 2 n m で設け、該防止膜の上に上記レジスト溶液をスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で 1 0 0 ° C (プレバーク) で 6 0 秒間乾燥することにより、膜厚 3 0 0 n m のレジスト層を形成した。

次いで、A r F 露光装置 N S R - S 3 0 2 (ニコン社製 N A = 0 . 6 0) によ

り、ArFエキシマレーザ（193nm）をマスクを介して選択的に照射したのち、100℃、60秒間露光後加熱（PEB）処理した。

次いで23℃にて0.05質量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で30秒間現像し、水洗して乾燥後、最後に100℃で60秒間ポストバークした。

【0045】

このような操作で得られたレジストパターンの限界解像度、レジストパターンの断面形状とその形状のときのレジストパターンサイズ、感度及び膨潤の度合いを、表1にあわせて示した。なお表中「L&S」はラインアンドスペースパターンの意味である。

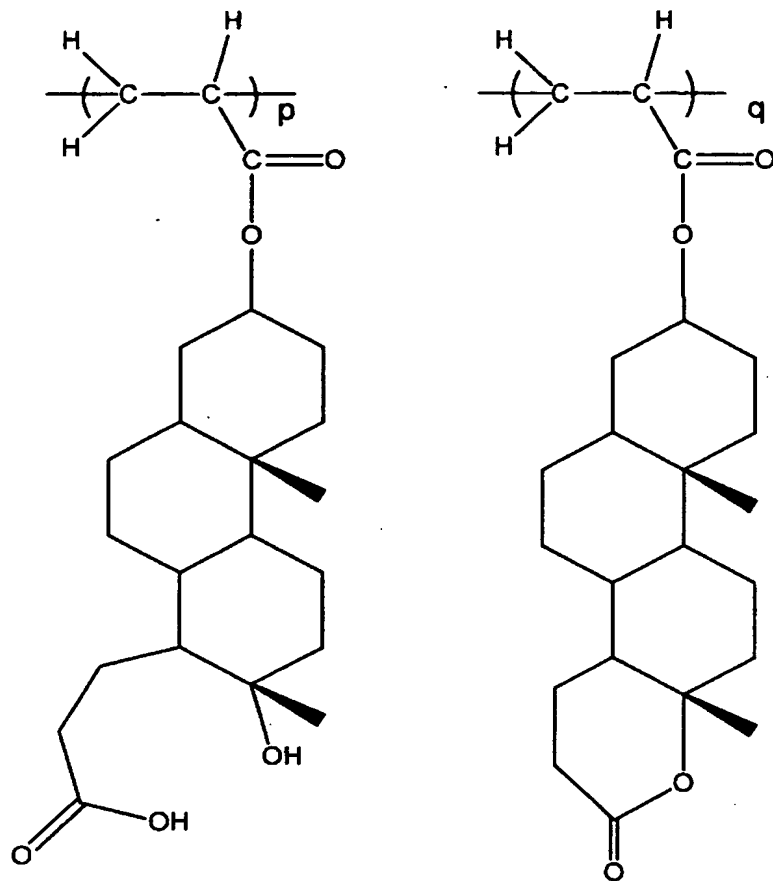
【0046】

<比較例1（TMAH濃度0.05質量%）>

実施例1において、樹脂成分を以下の構造式

【0047】

【化 10】



【0048】

で示される表1記載の重合体（ランダムコポリマー）に変えた以外は実施例1と同様にして、ネガ型レジスト溶液を得た。

次いで、実施例1と同様な操作でレジストパターンを形成し、このような操作で得られたレジストパターンの限界解像度、レジストパターンの断面形状とその形状のときのレジストパターンサイズ、感度及び膨潤の度合いを表1にあわせて示した。

【0049】

<実施例5～8（TMAH濃度0.1質量%）>

各実施例1～4において、TMAH濃度を0.05質量%から0.1質量%に変えた以外は同様な操作でレジストパターンを形成し、得られたレジストパターン

の限界解像度、レジストパターンの断面形状とその形状のときのレジストパターンサイズ、感度及び膨潤の度合いを表2にあわせて示した。

【0050】

<比較例2 (TMAH濃度0.1質量%)>

比較例1において、TMAH濃度を0.05質量%から0.1質量%に変えた以外は同様な操作でレジストパターンを形成し、得られたレジストパターンの限界解像度、レジストパターンの断面形状とその形状のときのレジストパターンサイズ、感度及び膨潤の度合いを表2にあわせて示した。

【0051】

<実施例9～12 (TMAH濃度0.2質量%)>

各実施例1～4において、TMAH濃度を0.05質量%から0.2質量%に変えた以外は同様な操作でレジストパターンを形成し、得られたレジストパターンの限界解像度、レジストパターンの断面形状とその形状のときのレジストパターンサイズ、感度及び膨潤の度合いを表3にあわせて示した。

【0052】

<比較例3 (TMAH濃度0.2質量%)>

比較例1において、TMAH濃度を0.05質量%から0.2質量%に変えた以外は同様な操作でレジストパターンを形成し、得られたレジストパターンの限界解像度、レジストパターンの断面形状とその形状のときのレジストパターンサイズ、感度及び膨潤の度合いを表3にあわせて示した。

【0053】

<実施例13～16 (TMAH濃度0.5質量%)>

各実施例1～4において、TMAH濃度を0.05質量%から0.5質量%に変えた以外は同様な操作でレジストパターンを形成し、得られたレジストパターンの限界解像度、レジストパターンの断面形状とその形状のときのレジストパターンサイズ、感度及び膨潤の度合いを表4にあわせて示した。

【0054】

<比較例4 (TMAH濃度0.5質量%)>

比較例1において、TMAH濃度を0.05質量%から0.5質量%に変えた

以外は同様な操作でレジストパターンを形成し、得られたレジストパターンの限界解像度、レジストパターンの断面形状とその形状のときのレジストパターンサイズ、感度及び膨潤の度合いを、表 4 にあわせて示した。

【 0 0 5 5 】

【表 1】

(現像液濃度0.05質量%)						
実施例 又は 比較例	重合体			限界 解像度 (nm)	レジスト パターン 形状	感度 (mJ/cm ²) 180nmの L&S1:1で評価
	x:y 又は p:q	質量平均 分子量	分散度			
実施例 1	69:31	2600	2.11	120	130nmで 垂直性高く 良好	21
実施例 2	60:40	2900	1.65	120	130nmで 垂直性高く 良好	21
実施例 3	51:49	2900	1.66	120	130nmで 垂直性高く 良好	19
実施例 4	37:63	2900	2.04	120	130nmで 垂直性高く 良好	21
比較例 1	68:32	2700	2.03	140	180nmでも 不良	14.5
						なし
						なし
						なし
						なし
						なし

【0056】

【表 2】

(現像液濃度 0.1 質量%)		重合体 x:y 又は p:q	限界解像度 (nm)	レジスト パターン形状	感度 (mJ/cm ²) 180nm の L&S1:1 で評価	膨潤の度合い 180nm の L&S 1:1 で評価
実施例 5	又は、 比較例	69:31 実施例 1 と同じ 重合体	130	140nm で 垂直性 高く 良好	21	なし
実施例 6		60:40 実施例 2 と同じ 重合体	130	140nm で 垂直性 高く 良好	20	なし
実施例 7		51:49 実施例 3 と同じ 重合体	130	130nm で 垂直性 高く 良好	19	なし
実施例 8		37:63 実施例 4 と同じ 重合体	130	130nm で 垂直性 高く 良好	21.5	なし
比較例 2		68:32 比較例 1 と同じ 重合体	180	180nm でも 不良	14.5	あり

【0057】

【表 3】

(現像液濃度0.2質量%)					
実施例 又は 比較例	重合体 x:y又はp:q	限界解像度 (nm)	レジストパターン 形状	感度(mJ/cm ²) 180nmの L&S1:1で評価	膨潤の度合い 180nmのL&S1:1 で評価
実施例 9	69:31 実施例 1と同じ 重合体	140	140nmで 垂直性 高く 良好	21.5	なし
実施例 10	60:40 実施例 2と同じ 重合体	140	140nmで 垂直性 高く 良好	20.5	なし
実施例 11	51:49 実施例 3と同じ 重合体	140	140nmで 垂直性 高く 良好	19	なし
実施例 12	37:63 実施例 4と同じ 重合体	130	130nmで 垂直性 高く 良好	23	なし
比較例 3	68:32 比較例 1と同じ 重合体	解像せず	パターン 形成不可	評価不能	あり

【0058】

【表4】

(現象液濃度0.5質量%)

実施例 又は 比較例	重合体 x:y又はp:q	限界解像度 (nm)	レジスト パターン形状	感度(mJ/cm ²) 180nmのL&S1:1 で評価	膨潤の度合い 180nmのL&S1:1 で評価
実施例13	69:31 実施例1と同じ 重合体	140	150nmで 垂直性高く 良好	21	少しあり
実施例14	60:40 実施例2と同じ 重合体	140	140nmで 垂直性高く 良好	20	なし
実施例15	51:49 実施例3と同じ 重合体	140	140nmで 垂直性高く 良好	19	なし
実施例16	37:63 実施例4と同じ 重合体	130	130nmで 垂直性高く 良好	24	なし
比較例4	68:32 比較例1と同じ 重合体	解像せず	パターン 形成不可	評価不能	あり

【0059】

表 1 ～ 表 4 に示した結果から明らかな様に、現像液の TMAH 濃度が 0. 0 5 ～ 0. 5 質量 % の場合の全てにおいて、本発明に係る実施例では、比較例と比べて限界解像度が小さく、レジストパターン形状が良好で、感度が高く、膨潤も小さかった。

よって、本発明のネガ型レジスト組成物を用いることにより、膨潤がなく、良好なレジストパターンが得られることが確認できた。

【 0 0 6 0 】

【発明の効果】

以上説明したように本発明のネガ型レジスト組成物は、アルカリ現像液に対して膨潤しにくく、良好なレジストパターンが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルカリ現像液に対して膨潤しにくいネガ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 放射線の照射により酸を発生する化合物（A）と、酸の作用によりアルカリに対して不溶性に変化する樹脂成分（B）とを含有するアルカリ現像可能なネガ型レジスト組成物であって、前記（B）成分が、（b 1）前記（A）成分から発生した酸の作用によりラク톤を形成することにより、アルカリに対して不溶性となる単位、および（b 2）アルコール性ヒドロキシ基を有する単位

とを含む樹脂成分であることを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-152699
受付番号	50200760010
書類名	特許願
担当官	伊藤 雅美 2132
作成日	平成14年 6月 7日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000220239
【住所又は居所】	神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
【氏名又は名称】	東京応化工業株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100106909
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3-23-3 ORビル
【氏名又は名称】	棚井 澄雄

【代理人】

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】	100106057
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	柳井 則子

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000220239]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
氏 名 東京応化工業株式会社